

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-11021

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月16日

D 01 F 8/12  
8/16  
D 04 B 1/16  
21/00

Z 7199-3B  
7199-3B  
6936-3B  
B 6936-3B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 複合糸及びストッキング

⑯ 特 願 平2-114130

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 村 元 康 男 山口県防府市鐘紡町4番1号  
⑱ 発 明 者 吉 本 聖 山口県防府市鐘紡町5番2-12号  
⑱ 発 明 者 松 井 雅 男 大阪府高槻市北園町7番18号  
⑱ 発 明 者 藤 本 正 三 山口県下松市汐見町1380-2  
⑱ 発 明 者 森 重 吉 明 山口県山口市大字名田島1418-3  
⑰ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

心点が同一である

1. 発明の名称

複合糸及びストッキング

ことを特徴とする複合糸を用いたストッキング。

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミドを軸とし、ポリウレタンを芯と

した複合糸であって、

・ 芯／軸複合比(X)が断面積比で3～90であり、

・ 芯成分中のポリウレタンの架橋密度Y( $\mu\text{mol/g}$ )と複合比Xとが、次式 $Y \geq -8.7 \times X + 52$ を満足し、

・ 複合糸の断面形状において、芯軸各々の中心点が同一である

ことを特徴とする複合糸。

(2) ポリアミドを軸とし、熱可塑性ポリウレタンまたは架橋されたポリウレタンを芯とした複合糸であって、

・ 芯／軸の複合比が断面積比で3～90であり、

・ 複合糸の断面形状において芯軸各々の中

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアミドとポリウレタンとからなる新規な複合糸及びそのストッキングに関する。

(従来の技術)

ポリウレタン弾性糸は、その特殊な機能をもつことから種々の用途に用いられてきている。しかしその反面、この糸は高摩擦係数のため高次加工性が極めて悪いこと、できあがった製品のタッチが不良であること、染色性及び染色堅牢度が不良であることも知られている。従って、ポリウレタン弾性糸だけを用いた製品は、その製造過程で極めて困難を伴うのであまり見あたらない。

このような欠点を補うため、ポリウレタン弾性糸をナイロン糸でカバリングしたり、またはポリアミド系ポリマー例えばポリカブラミドとポリウレタンとの芯軸構造糸にして捲縮をだしカバリン

グ工程を省いた糸(特公昭55-27175号公報)、偏心構造で芯に架橋されたポリウレタン弾性体をもちいたポリウレタン系複合繊維(特公平1-118619号公報)も知られている。

またストッキングには、その伸縮特性特に足へのフィット性が重視されるため、仮燃加工等により得られる捲縮糸、コンジュゲート法による潜在捲縮糸、ポリウレタン弾性糸にナイロンを捲き付けたカバリング糸が使用されている。例えば、ポリカブラミドとウレタンとの偏心芯軸構造糸にして捲縮をだしかバリング工程を省いた糸(特公昭55-27175)、偏心構造で、芯に架橋されたポリウレタン弾性体をもちいたポリウレタン系複合繊維(特公平1-118619)を提案されている。

一方、ポリウレタン弾性糸は、その優れた伸縮特性のためいわゆるベアー糸でストッキングに編み立てる方法も考えられているが、以下に述べるような致命的な欠点を有するため実用化には至っていない。

またこの糸からなるストッキングは透明性に欠け、また編地の目面が悪く、ストッキング着用時の外觀が良くないなどの問題点を有している。

従って、ポリウレタン弾性糸をベアー糸のままストッキングに編立てすることができれば、多くの工程をかけずに透明性と伸縮性に優れたストッキングができる。しかし、現在各種の糸がストッキング原糸として使用されているが、すべてカバリングとか捲縮構造による伸縮性を利用したものであり、直線構造状の糸でかつ伸縮弾性糸で染色可能な糸からなり、編目がきれいで透明性に優れたストッキングは未だ無いのが実状である。

本発明の目的は糸それ自体が優れた伸縮弾性的性質を持ち、かつ良好なる後次加工性、染色性を有する新規な複合糸を提供するにある。また本発明の第二の目的は、ポリウレタンベアー糸使いのストッキングとは全く異なった新しい特性を得ることにあり、伸縮性、耐熱性、着用時の肌触り、透明感に優れた新規なストッキングを提供するにある。

(発明が解決しようとする問題点)

ポリウレタン弾性糸は、小さい力で糸が伸長しまた糸の摩擦係数が高いため、後次工程での糸の取扱がむずかしく厳密な管理下でも糸切れ、編み地疵等の問題点がつきまとうのが常である。

そこでポリウレタン弾性糸を捲強して糸を取扱い易くするため、ポリウレタン糸のまわりにナイロン糸を捲き付けたカバリング糸が考えられ、ストッキングなど多くの用途に使用されている。しかし、カバリング糸はウレタンベアー糸使いに比べ、捲き付けた糸の分だけ糸が太くなり、ストッキングに編立てた場合厚地のものとなり透明感に欠ける製品となる。又、カバリングする方法はその工程が必要であり、その生産速度は極めて遅いという問題点を有する。

一方、ポリカブラミドとポリウレタンとの偏心的芯軸糸は、捲縮復元力をだす延伸-弛緩処理工程が必要であること、この復元力はクリンプによるので弱いという欠点を有している。更に、このクリンプの均一性にも細心の注意が必要となる。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、かかる現状に鑑み上記の目的を達成せんと鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の複合糸は、ポリアミドを軸とし、ポリウレタンを芯とした複合糸であって、

・芯/軸複合比(X)が断面積比で3~90であり、

・芯成分中のポリウレタンの架橋密度Y

( $\mu\text{mol/g}$ )と複合比Xとが、次式

$$Y \geq -8.7 \times X + 52 \quad \text{を満足し、}$$

・複合糸の断面形状において、芯軸各々の中心が同一である

ことを特徴とする。また、本発明のストッキングは、ポリアミドを軸とし、熱可塑性ポリウレタンまたは架橋されたポリウレタンが芯である複合糸であって、

・芯/軸の複合比が断面積比で3~90であり、

・複合糸の断面形状において芯軸各々の中心点が主として同一である複合糸を用いたことを特徴とする。

ことを特徴とする。

本発明を構成する芯成分のポリウレタンは、例えば高分子ジオールと有機ジイソシアネート及び鎖伸長剤とを反応させて得られる重合体で、分子中にウレタン結合、ウレア結合を有するセグメント化ポリウレタンである。

高分子ジオールとしては、両末端に水酸基を有し、分子量 500～5000 のポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテル系ポリオール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリブチレンアジベート、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオールなどのエステル系ポリオール等のグリコール類、およびこれらの混合物である。鎖延長剤としては、分子量 500 以下の 1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼンなどがある。有機ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート (TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、または無質変性のジイソシアネート例えば 1, 6-ヘキサジイソシアネートなど、及びこれらの混合物である。

ポリウレタンのショア A 硬度としては、60～95 の範囲が好ましい。硬度が 60 未満になると、得られる糸の回復力が劣ること、また紡糸安定性が悪くなるなどの問題が発生するため好ましくない。逆に、硬度が 95 をこえると、ポリウレタンそのものの回復性が劣り機織構造によらなければ糸の回復力は望めないし、また、該硬度のポリウレタンの最適紡糸条件範囲が極めて狭い等の問題があるため好ましくない。より好ましくは、65～90 の範囲が良い。このようなポリウレタンに酸化チタン、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、抗菌剤などを添加することも好ましい。

また、複合糸として更なる耐熱性、回復性等が必要な場合には、ポリイソシアネート化合物と上記ポリウレタンとを反応せしめた架橋ポリウレタンを芯成分に配置すれば良い。このようなポリイソシアネート化合物としては、ポリオール成分とイソシアネート成分とからなり、分子内に 2 個以

上好ましくは 2～3 個のイソシアネート基を有する化合物である。ポリオール成分としては、ポリウレタンの合成に使用する分子量 300～4000 の上記ジオールのほか、ジオールとトリオールとを混合し平均官能度を 2～3 にしたものとか、官能度が 2～3 の合成ポリオールも好適に用いることができる。例えば上記耐熱可塑性ポリウレタンの合成に用いられるジオールの他、3 官能系ポリオール例えばポリカプロラクトン系ポリエステルトリオール、重縮合系ポリエステルトリオール、ポリエーテル系トリオール、及びこれらの混合物の形で用いることができる。更に、官能度が 2～3 の範囲にある重縮合系ポリエステルポリオールも好適に用いることができる。

一方、イソシアネート成分としては、ポリウレタン合成時に使用される前記ジイソシアネートとか、有機ジイソシアネートの 3 量体、ドリメチロールプロパンと有機ジイソシアネートとの反応物、または、官能度が 2～3 の範囲にあるイソシアネート（例えば、カルボジイミド変性イソシアネートなどの MDI 変性体）等、及びこれらの混合物を用いることができる。

上記両成分の反応は、公知の方法で可能であるが、本発明の場合、イソシアネート基含量が過剰となるように、即ち、反応物中のイソシアネート基 (NCO 基) 量が 2～22 重量% となるように反応させるのが好ましい。もちろん、この量は、目的とする耐熱性、回復性などの物性、用いるポリオールによって異なり、適宜選択する。

ポリイソシアネート化合物の添加量は、使用するポリイソシアネート化合物の NCO 基含量及び種類により異なるものであるが、芯成分に用いるポリウレタンと含有ポリイソシアネート化合物との混合物に対して 40 重量% 以下の範囲が好ましい。添加量が多すぎると、混合不均一で紡糸が不安定となったり、糸の機械的性質も不満足なものしか得られず、好ましくない。このようにして、芯成分中のポリウレタンにアロファネート架橋を主とする架橋構造ができる。

本発明に用いられるポリアミドの例としては、

例えば、ナイロン6、ナイロン66を挙げることができる。ナイロン6では、98%硫酸100mlにナイロン試料1gを溶解し、25℃で測定した相対粘度が2.3以下のものが特に好ましい。また、DSCで測定した融点、が220℃以下のナイロン66の変性体、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12等、またナイロン6/66、ナイロン6/12などの二元共重合物の他、ナイロン6/12/10などの三元共重合物、更に多元共重合物、及びこれらの混合物も好適に用いることができる。融点が220℃を超えると、芯成分であるポリウレタンの溶融安定性、耐熱性が劣るため、複合紡糸時に溶融粘度バランスがくずれ、又得られる糸の回復力も低くなるので好ましくない。本発明では、ポリアミドに耐光剤、酸化チタンなどの遮消し剤、抗菌剤などを添加させることも可能である。

以上、芯鞘両成分について説明したが、次に芯鞘の複合比率について述べる。

芯/鞘成分の複合比(X)は、断面積比で3～

90の範囲が好ましい。鞘成分の比率が3以下になると、得られる糸の弾性回復性、高温下からの回復性、耐熱性が不足する。逆にこの比率が90以上になると、鞘成分が破れたり、芯成分が糸表面に露出した形状となり易く、紡糸性、耐光性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

複合糸としての機能を十分に持たせるためには、単に上記複合比だけではなく芯成分中のポリウレタンの架橋密度も本発明には重要であり、芯/鞘比率Xとこの架橋密度Y( $\mu\text{mol/g}$ )との間には、

$$Y \geq -8.7 \times X + 52$$

の不等式が成立するように構成されていなければならない。即ち、架橋密度が少ない場合には、複合比を上式にしたがって芯成分の比率をあげる必要があり、逆に架橋密度が多い場合には複合比の適用範囲をひろげることができる。この式を満足しないように構成された糸は、複合糸としての機能例えば回復性が劣るので好ましくない。

本発明で言う架橋密度とは、芯成分中のポリウレタンの架橋密度であり、この測定方法としては、

まず鞘成分をギ酸などで溶解した後のポリウレタンを試料とする。ついで、横山らの方法(ジャーナル オブ ポリマーサイエンス:ポリマー レターズ エディション :第17巻、175頁(1979))、及び“最新ポリウレタンの合成・配合と機能化・用途展開”、技術情報協会出版、94頁(1989年版)の“架橋ポリウレタンゴムの劣化挙動とケモレオロジーとの相関性”に記載された村上の方法を参考にして測定した。即ち、ポリウレタン1gをn-ブチルアミンを20マイクロモル/g含むジメチルスルホキシド溶液中で23℃×24時間溶解したのち、1/25Nの塩酸-メタノール溶液でブロムフェノールブルーを指示薬として、反応液中のn-ブチルアミンを逆滴定し、次式により密度を求めた。

$$V01 - V0 \times W2 / W1$$

架橋密度(マイクロモル/g)

$$= \frac{(V01 - VS) \times f \text{ HCl} \times N \text{ HCl}}{1000 \times \text{試料重量}} \times 10^4$$

W1 : 試料分解における分解液重量(g)

W2 : 試料分解の仕込分解液重量(g)

V0 : 空試験に要した滴定量(ml)

V10 : 試料分解における空試験滴定量(ml)

VS : 試料分解における滴定量(ml)

f HCl : 力価(-)

N HCl : 滴定液濃度(規定)

この際、このような方法では溶解しないような架橋密度を持つ芯成分も考えられるが、このような糸も紡糸性が良ければ好適に用いることができるのは勿論である。

芯鞘の複合形態としては、芯鞘両成分の中心が実質的に同一であることが紡糸安定性の面、得られる糸の均一性の面からも好ましい。また該複合糸の断面形状は、円形でもまた異形でも構わない。このうち、特に同心円からなる複合形態が好ましい。

本発明で重要なことは、複合糸の鞘が芯を完全に覆っていてかつ鞘と芯の中心点が主として同一であるので、芯鞘両成分の粘度バランスや複合比が多少異なっても紡糸性が非常に良いことである。

このことは、偏心型の断面形状を持つような糸において、ない特徴である。

次に、本発明糸の複合糸の製造方法について説明する。

熱可塑性ポリウレタンを溶融押出しする部分にポリイソシアネート化合物を添加し混合する部分、軸成分を溶融押し出しする部分及び公知の芯軸型複合紡糸口金を有する紡糸ヘッドを備えた溶融複合紡糸装置により実施することが好適である。紡糸中にポリイソシアネート化合物を添加するために用いられる装置としては、公知の装置を使用することができる。ポリイソシアネート化合物を溶融状態のポリウレタンに添加・混合する部分には、回転部を有する混練装置を使用する事も可能であるが、より好ましいのは静止型混練素子を有する混合装置を用いることである。静止型混練素子を有する混合装置としては公知の物を用いることができる。静止型混練素子の形状及びエレメント数は、使用する条件により異なるものであるが、熱可塑性ポリウレタン弾性体とポリイソシアネート

化合物とが複合紡糸口金に入る前に充分に混合が完了しているように選定することが肝要であり、通常20～90エレメント設ける。このようにしてポリイソシアネート化合物が混合されたポリウレタンを芯成分とし、別の押出機により軸成分のポリアミドを溶融し、両者を公知の芯軸複合口金に導いて紡糸すれば本発明の複合糸が得られる。

紡糸して捲取られた直後の複合糸は、強力、耐熱性などの物性が劣るが、室温下に2時間～7日程度放置しておくと物性が著しく向上し、また芯軸の接着性も向上する。このように紡糸された複合糸が、経時により糸質及び熱的性能が変化するの、紡糸原料として用いた熱可塑性ポリウレタン弾性体と混合されたポリイソシアネート化合物の反応が紡糸中には完結せずに、紡糸後にも進行するためと推定される。この反応はポリウレタンとポリイソシアネート化合物とのアロファネート結合による分岐あるいは架橋ポリマーの生成であり、また軸成分との接着性の向上は、ポリアミド中のアミノ基、アミド基、カルボキシル基とポリ

イソシアネート化合物との反応と考えられる。

また、紡糸直後の複合糸を延伸することもできるが、この場合沸水収縮率が大きいものとなる。

以下に、本発明の複合糸とストックキングの製造方法の実施態様例を説明する。

ホッパーから熱可塑性ポリウレタン弾性体のペレットを供給し、押出機で加熱溶融する。溶融温度は190～230℃の範囲が好適である。

一方、ポリイソシアネート化合物は供給タンク内で100℃以下の温度で溶融し、あらかじめ脱泡しておく。溶融温度が高すぎるとポリイソシアネート化合物の変質を生じ易いため、溶融可能な範囲で低い方が望ましく室温から100℃の間の温度が適宜用いられる。溶融したポリイソシアネート化合物を計量ポンプにより計量し、必要に応じてフィルターにより濾過し、押出機先端に設けられた混合部で溶融したポリウレタンに添加する。ポリイソシアネート化合物とポリウレタンとは静止型混練素子を有する混練装置によって混練される。この混合物は計量ポンプにより計量され、紡

糸ヘッドに導入される。紡糸ヘッドは、できるだけ該混合物の滞留部の少ない形状に設計することが好ましい。必要により紡糸ヘッド内に設けられた濾過層で金網あるいはガラスビーズ等の濾材により異物を除去した後、該混合物は軸成分のポリアミド系ポリマーと芯軸型に接合され、ついで口金から吐出され、空冷され、油剤付与された後捲き取られる。捲き取り速度は、通常400～1500m/分が用いられる。

紡糸ロビンに捲き取られた複合弾性糸は、紡糸直後には強度が劣る場合もあるが、室温に放置する間（例えば2時間～6日間）に強度が向上し、また、高温での伸長からの回復特性も向上する。また紡糸後適当な方法で熱処理を施すことにより、糸質及び熱特性の向上が促進される。

このように紡糸された複合弾性糸が、経時により糸質及び熱的性能が変化するの、紡糸原料として用いた熱可塑性ポリウレタン弾性体と混合されたポリイソシアネート化合物の反応が紡糸中には完結せずに紡糸後にも進行するためと推定され

る。この反応はポリウレタンとポリイソシアネート化合物とのアロファネート結合による分岐あるいは架橋ポリマーの生成であり、また、糊成分との接着性向上は、ポリアミド系ポリマー中のアミノ基、アミド基、カルボキシ基とポリイソシアネート化合物との反応も考えられる。

得られた複合糸を用いて、通常の方法例えば、口編み機にて容易にストッキングを製造することができる。また、染料は酸性染料、塩基性染料、分散染料などが好ましい。

なお、本発明で言うストッキングとは、本発明の複合糸の単独使用の他に、通常のナイロン糸、仮然糸、ポリウレタンのカバリング糸などとの交編、或いはこれらと合糸して編立てたストッキングで、膝上までのオーバーニー・ストッキング、太腿部付け根までのフル・レングスおよびパンティ部とストッキング部とを一体としたパンティストッキングのすべてを含むものである。

(本発明の効果)

以上のように、本発明の糸は糊成分がポリアミ

ドであり、芯成分がポリウレタンであるため、回復性はもちろん染色性も非常に良好である。即ち、糊成分はポリアミドであり、従来到底弾性的性能は望み得ないものであるが、本発明のように芯成分にポリウレタンを用い特定の形状に複合することにより、驚くべき事に伸縮性を有すること、それも捲縮構造によるものではなく弾性的性質によるものであること、100%伸長時の永久歪が少なく回復力が大きいことなどの優れた性能をもつことができる。更に、芯成分側にポリイソシアネート化合物を配合した構造の場合には、回復性、耐熱性はもちろんのこと、芯糊両成分の接着性もこれらの界面で反応が進むため、良好となる。

本発明の糸は、全く膠着がないことも特徴である。後次工程においても、芯が完全に糊に覆われていること、糊がポリアミドであるため、ポリウレタン弾性糸では、とても不可能なため取りも極めて容易である。

また、紡糸し捲き取る場合も安価なエマルジョン油剤が使用でき、しかも1000m/分のよう

な高速で、また小径のボビンや紙管に捲き取ることも可能である。生産性も熔融紡糸法であるため工業生産上有利という特徴を有している。

本発明の複合糸は優れた特徴を有するため、ストッキング、水着、ソックス、インナーなど種々の用途に用いることができる。

例えば、本発明のストッキングは、従来のストッキングよりも非常に透明感があること、見た目が優れていること、肌触りが良いことなどを特徴として挙げるることができる。

次に、本発明の好適な実施態様を整理して記しておく。

(イ) ポリアミドの相対粘度が2.3以下である、及び/又はポリアミド融点が220℃以下である請求項(1)記載の複合糸。

(ロ) ポリウレタンのショアA硬度が60～95である請求項(1)記載の複合糸。

(ハ) ポリウレタンの架橋がポリイソシアネート化合物による請求項(1)記載の複合糸。

(ニ) 芯成分と糊成分との接着性が芯成分中のポ

リイソシアネート化合物によって強化されている請求項(1)記載の複合糸。

(ホ) ポリイソシアネート化合物の官能度が2～3である請求項(1)記載の複合糸。

(ヘ) 室温下で100%の伸長を2回繰り返したときの永久歪が25%以下である請求項(1)記載の複合糸。

(ト) 100%の伸長を2回繰り返した際、2回目の50%伸長における復時強力が2回目の50%伸長時における往時強力の0.4倍以上である請求項(1)記載の複合糸。

(チ) ポリアミド系ポリマーのDSC上の融点が80℃～220℃であるか、または相対粘度が2.3以下である請求項(2)記載の複合糸を用いたストッキング。

(リ) 熱可塑性ポリウレタンの硬度が60～95である請求項(2)記載の弾性糸を用いたストッキング。

(ス) ポリイソシアネート化合物の官能度が2～3である請求項(2)記載の複合糸を用いたス

トッキング。

(ル) ポリイソシアネート化合物中のNCO基重量が2〜22重量%である請求項(2)記載の複合糸を用いたストッキング。

(オ) 芯成分と鞘成分との接着性が芯成分中のポリイソシアネート化合物によって強化されている請求項(2)記載の複合糸を用いたストッキング。

(ワ) 複合糸の伸縮挙動が捲縮構造によるものではなく、主として糸そのものの性質によるものである請求項(2)記載の複合糸を用いたストッキング。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

・ポリウレタン

分子量2010のポリヘキサメチレンアジペートとp,p'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを用いて、硬度が85の熱可塑性ポリウレタンを常

法により、合成した。

・ポリイソシアネート化合物

分子量1050で官能度2.0のポリブチレンアジペートポリオールと、p,p'-ジフェニルメタンジイソシアネートとをNCO%が6.8重量%となるように反応させ、ポリイソシアネート化合物を得た。

・ポリアミド

融点が205℃のナイロン6/66共重合物(宇部興産株式会社製:5013B)を用いた。

上記熱可塑性ポリウレタンを押出機により熔融し、この熔融物流れの途中で上記ポリイソシアネート化合物を添加した後、35エレメントのスタティックミキサ(ケニックス社製)によりこれらを充分混練し、他方上記ナイロンを別の押出機により熔融し、これらを別々に計量し、同心円状の8ホール複合口金(ノズル径0.5mm)に導いた。

紡糸速度を600m/分とし、繊度40dのモノフィラメントを得た。また、ポリイソシアネート化合物を添加しない場合の糸もあわせて同様に

紡糸した。

第1表に複合比と芯成分中のポリウレタンの架橋密度を変化させた結果を示す。

(以下略)

第 1 表

| テスト№                          | 比較例<br>1-1 | 実施例<br>1-1 | 比較例<br>1-2 | 実施例<br>1-2 | 比較例<br>1-3 | 実施例<br>1-3 | 実施例<br>1-4 |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 芯鞘複合比                         | 2          | 10         | 2          | 20         | 2          | 4          | 10         |
| 架橋密度<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | 0          | 0          | 14.3       | 12.8       | 30.5       | 29.8       | 29.3       |
| 強度<br>( $\text{g/d}$ )        | 0.49       | 0.81       | 0.55       | 1.03       | 0.61       | 1.06       | 1.23       |
| 伸度<br>(%)                     | 135        | 450        | 232        | 523        | 225        | 334        | 550        |
| SR-II<br>(%)                  | 0.00       | 0.50       | 0.12       | 0.59       | 0.15       | 0.42       | 0.65       |
| 耐熱性<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 95         | 106        | 138        | 165        | 149        | 151        | 169        |

この表中、SR-IIとは、室温下で糸を100%の伸長を2回繰り返した際、次式で計算される値であり、この値が大きいほど回復性に優れていることを表す。

SR-II (%)

$$= \frac{\text{2回目の50\%伸長時における復時強力}}{\text{2回目の50\%伸長時における往時強力}} \times 100$$

耐熱性とは、糸に10mg/dの荷重をかけ、昇温速度70 $^{\circ}\text{C}$ /分の条件下で測定した時、糸が50%伸びた時の温度を表す。

第1表から、芯成分の架橋密度と同時に複合比が増すに連れて、耐熱性、回復性が改善されることがわかる。

本発明糸(実施例1-1~1-4)を4つ口編織を用いて、バンティストックキングを製造したところ、従来のバンティストックキングと異なり、透明性に優れかつ編目面、伸縮性なども良好であった。又、これ等のストックキングを長時間着用しても、芯鞘成分の剥離は起こらず接着性は良好であ

った。

#### 実施例2

芯成分中のポリウレタンの硬度を変え、芯鞘複合比10、芯成分中の架橋密度を14マイクロモル/gにした他は実施例1と同様な条件で紡糸した。

この結果を第2表に示した。

第2表

| 硬度  | 紡糸性        | 回復性                    |
|-----|------------|------------------------|
| 55  | $\Delta$   | $\Delta$               |
| 70  | $\bigcirc$ | $\bigcirc$             |
| 80  | $\bigcirc$ | $\bigcirc$             |
| 90  | $\bigcirc$ | $\bigcirc$             |
| 95  | $\bigcirc$ | $\bigcirc \sim \Delta$ |
| 100 | $\Delta$   | $\Delta$               |

第2表より、ポリウレタンの硬度が高くなりすぎたり、低くなりすぎると紡糸性、伸長回復性の点で不良となるので好ましくない。

#### 実施例3



上記熱可塑性ポリウレタン並びにポリアミドを押出機により熔融し各々別々に計量して、熱可塑性ポリウレタンが芯にまた、ポリアミドが輪になるように構成した同心円上の複合口金に導き、紡糸速度1000m/分で芯輪の複合比が体積比で10の織度20デニールのモノフィラメント(糸A)を得た。

一方、熱可塑性ポリウレタンを押出機で熔融し複合口金に導くまでの途中で上記ポリイソシアネート化合物を添加し、40エレメントのスタティックミキサ(ケニックス社製)により、充分混練した後、糸Aを得たと同方法により織度20デニールの複合モノフィラメント(糸B)を得た。

本発明の比較例として、糸Aを製造するために用いた熱可塑性ポリウレタンのみを熔融紡糸した20デニールのモノフィラメント(糸C)、

かさ高伸縮加工糸としてSまたはZ方向の仮撚を与えた20デニール/6フィラメントのウーリーナイロン糸(糸D)、

糸Aを製造するために用いた熱可塑性ポリウレ

タンを芯にポリカブラミドを輪とした偏心撚縮複合糸(糸E)、

糸Cに13デニール/3フィラメントの仮撚加工ウーリー糸をSまたはZ方向に撚り付けたシングルカバリング糸(糸F)

を用い4つ口シームレスストックキング編機(速度600rpm)の条件下5種類(上記糸A~F)のストックキングを製造した。

なお、カバリング糸(糸F)を除いた4種の糸は4つ口全てに該糸を使用した。糸Fは該糸に13デニール/3フィラメントのフラットヤーンを1本交互に交編して用いた。

このようにして得た5種の糸並びにその糸を使ったストックキングについて、糸物性テスト、ストックキング物性テスト、並びに30名による着用テストを行った。

第3表にその結果を示した。

尚、糸物性テスト並びにストックキング物性テストに用いた項目は次の通りである。

(1) ストレッチバック性

ストックキングのふくらはぎ部をストックキング長と直角方向に100%の伸長回復を5回繰り返して、最終伸長における80%伸長応力と最終回復における80%回復応力の比でストレッチバック性を表す。この値が大きいほどフィット性が良いことになる。

$$\text{ストレッチバック性} = \frac{80\% \text{伸長回復応力}}{80\% \text{伸長応力}}$$

(2) 透明性

20ワットの白色光の前方10cmに置いた経及び緯方向に100%伸長したストックキング編地を通過する光をストックキング編地の10cm後方にて検知し、ストックキング編地のない場合を100%としてその低下率で表す。

(3) 芯ノ輪接着性

シェファー摩耗試験機を用い、下記の基準により評価した。

荷重1kg×1000回以下で芯剥離発生 … 1級  
 “ 1kg×1000~3000回で剥離発生 … 2級  
 “ 2kg×1000回以下で剥離の場合 … 3級

“ 2kg×1000~3000回で剥離の場合 … 4級  
 “ 2kg×3000回以上でも剥離なし … 5級

(以下空白)



第 3 表

| 評 価 項 目      |                 | 本 発 明 例         |             | 比 較 例        |                  |             |                |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|-------------|----------------|
|              |                 | 芯ウレタン<br>のみ 糸 A | 芯架橋型<br>糸 B | ウレタン糸<br>糸 C | ウーリーナイ<br>ロン 糸 D | 偏心複合<br>糸 E | カバリング<br>糸 糸 F |
| ストッキング<br>評価 | ストレッチ<br>バック性   | 0.62            | 0.60        | 0.63         | 0.40             | 0.50        | 0.65           |
|              | 透明性<br>(%)      | 96              | 96          | 96           | 85               | 92          | 87             |
|              | 芯輪接着性<br>(級)    | 3               | 4           | —            | —                | 3           | —              |
| 着用テスト<br>評価  | 肌触り             | ○               | ○           | ×            | ○                | ○           | ○              |
|              | 編目面             | ◎               | ◎           | ◎            | △                | △           | △              |
|              | 透明性             | ◎               | ◎           | ◎            | △                | ○           | △              |
|              | フィット性           | ○               | ○           | ○            | △                | ○           | ◎              |
|              | 締め付け感<br>(パワー感) | ◎               | ◎           | ◎            | △                | ○           | ◎              |

糸 A 及び糸 B を用いた本発明のストッキングは、ウレタン糸 (糸 C) と同様のストレッチバック性 (フィット性、締めつけ感) があり、ウレタン糸の欠点である肌触りが改善され、はき心地がきわめてよいストッキングとなっている。

ウーリーナイロン糸 D は、伸縮フィット感、透明感に欠けること、偏心複合糸 E は、捲縮の均一性が悪いこと、またカバリング糸 F は、カバリングの不均一性から編目面が劣り透明感に欠けることなど各々の糸にそれぞれの欠点があり、高品位のストッキングは得難い。

偏心複合糸 E がその捲縮のため、またカバリング糸 F がそのかさ高さのため光の透過がさまたげられるのに反し、本発明糸 A と B は糸がフラットであることから、極めて透明性が高いストッキングが得られる。また、ストッキングの伸長時に、本発明の糸は捲縮のスプリング応力によらず、糸自体の伸長応力を利用しているため優れたパワー及びフィット感が得られる。

本発明のストッキングは、着用テストの結果か

らみても各項目共に優れた評点を得、ポリウレタン糸の特性を残し、更にその上に新規な性能を付与した極めて高品位のこれまでにないストッキングといえる。

出願人 鐘紡株式会社

